

金材技研

ニュース

科学技術庁
金属材料技術研究所

高温超伝導体で新現象発見／
白金族金属基高融点超合金の開発／
AFMによる水滴挙動の直接観察／
Fe/MgF₂系ナノグラニューラー磁性体

高温超伝導体におけるジョセフソン・プラズマ現象の発見

— サブミリ波デバイスの開発に新しい道 —

銅酸化物高温超伝導体は超伝導転移温度が高いことに加え、特異な超伝導状態の性質を持つ。この性質はこの超伝導体が、強い超伝導を示す銅-酸素イオンの層と半導体的な層が交互に積み重なった層状構造を持つことに起因する。この層状構造は超伝導体を線材として使う場合には障害になり、臨界電流値を上げるために種々の工夫が必要となる。しかし逆に、この層状構造の特徴を活かした新しいデバイス作製の可能性が注目される。

最近、この可能性の実現に結びつくジョセフソン・プラズマという新現象がLa_{2-x}Sr_xCuO₄、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}等の高温超伝導体で見つかった。この現象は立木昌（東北大名誉教授、当研究所客員研究官）によってその存在が理論的にも予測されていた。これらの物質の超伝導状態は、超伝導層が半導体層を通してジョセフソン結合で結ばれている。この時、層間を結晶のc軸方向に流れるジョセフソン電流に電磁場が作用すると振動する励起波が現れる。これがジョセフソン・プラズマである。この励起波はギガ・ヘルツからテラ・ヘルツ（10⁹Hz～10¹²Hz）帯に現れ、減衰が弱く非常に安定している。図1に当研究所

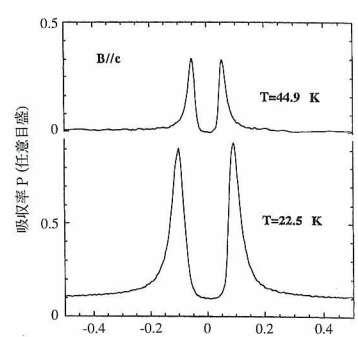


図1 縦プラズマによるマイクロ波のシャープな吸収ピーク (Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x})

で45ギガ・ヘルツのマイクロ波を用いて観測されたプラズマによるシャープな吸収ピークを示す。実はここに観測されたプラズマは、超伝導出現によりゲージ対称性が破れたために現れた南部-ゴールドストーン・ボゾンという超伝導に本質的な励起であり、これを初めて観測したものであ

た。このプラズマはc軸方向に伝播する縦プラズマ（超伝導の位相波とクーパー対の電荷密度波の複合波）である。層に沿って伝播する横ジョセフソン・プラズマ（ジョセフソン電流波と電磁波との複合波）も電磁波の反射率の測定で観測されている。

層状構造を持つ高温超伝導体中の磁束線はゴムのよう曲がり易く延び易い。そのため磁束線は高い温度と磁場中では高分子液体のように液体状になっており、温度を下げていくと磁束線格子や磁束線グラスに凝固する。磁束線とジョセフソン・プラズマとは強く相互作用をし、プラズマ周波数は磁束線の状態により顕著に変化するの

で磁束線状態を調べるための良いプローブになる。高温超伝導の膜を電磁波が通過するとき膜中に励起された横プラズマ波の干渉効果により、反射率・透過率は周波数と共に振動する。又、上述のように外部磁場により、反射率・透過率は周波数と共に振動する。これらの現象はサブミリ波のフィルターとして応用が期待される。図2に示すように層に平行な磁束線を導入し、c軸に平行な直流電流を流して磁束線を駆動すると横プラズマを励起することができる。この励起されたプラズマは内部減衰率が低いので、電磁波に変換しサブミリ波の発振源として利用できる可能性がある。このためには磁束線を速く走らせる必要がある、ピン止め中心の少ない良質の単結晶や膜を得ることが必要である。当研究所では、高

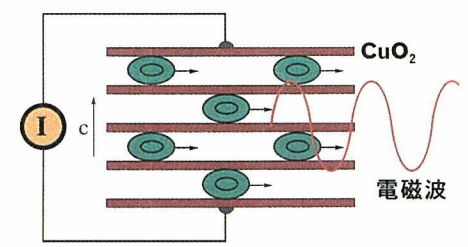


図2 磁束線の流れによる横プラズマ励起

高温超伝導体特有なジョセフソン・プラズマを利用したサブミリ波デバイスのための基礎研究を進めている。

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

白金族金属を用いた高融点超合金の開発

— 1500°C以上での利用に有利 —

Ni（ニッケル）基超合金は発電用ガスタービンや航空機のジェットエンジンの動、静翼材などの耐熱材料として広く用いられている。しかし、最近のガスタービンでは入口温度として1500°C以上を要求されるようになり、融点が1455°CであるNiを用いた合金では、もはや大幅な耐熱温度の向上は難しい。

そこで、当研究所では、Niよりも融点の高い白金族金属、特にIr（イリジウム：融点2443°C）およびRh（ロジウム：融点1960°C）をベースにした合金中に、Ni基超合金特有の高温における高強度発現を可能にしているfcc（面心立方）構造を持つ相とfcc構造が規則化したL1₂構造を持つ相の二相組織を形成させることにより、Ni基超合金では使用できない1300°C以上の高温において高強度を発現させることを目的として高温材料を開発し、これらの高温材料を特に白金族金属基高融点超合金と名付けた。

写真にIrに15at%Nbを添加した二元合金を1200°Cで1週間熱処理した試料の透過電子顕微鏡による暗視野像を示す。明るいコントラストを示す相がL1₂構造を持つIr₃Nbであり、Ir₃Nbは立方体状の形状でfcc相中に析出し、Ni基超合金と同様な二相組織を形成した。

図にIrにNb、Ta、HfおよびZrをそれぞれ15at%添加した4種類の二元合金のas cast材の圧縮試験による0.2%耐力の温度依存性を示す。参考のため、実用材であるNi基超合金、MarM247、CMSX-10の0.2%耐力およびHfCを分散強化させたW合金の引張強度についても示す。Ir合金はどの温度域においてもMarM247やCMSX-10と同程度ないし、それを越える高強度を示し、特にNi基超合金の強度が劇的に小さくなる1200°Cにおいても、800MPa以上の高強度を示した。さらに、1800°Cにおいては、現在、最強の高温金属材料として知られるW合金と比較して同程度の強度を

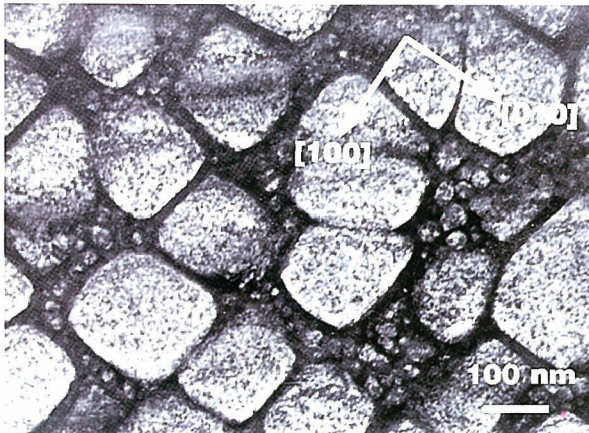


写真 1200°Cで1週間熱処理したIr-15at%Nb合金の透過電子顕微鏡による暗視野像

持ち、Ir-Hf合金においてはより高い300MPa以上の強度を示した。このようにIr合金は高温で高強度を持つだけでなく、NbやW等のいわゆる高融点金属よりも、耐酸化性に優れている。以上のことから、Ir合金は高温材料として優れた特性を持つと考えられる。

最後に実用化を考える際に留意すべき点をあげる。Ir合金の塑性加工性は一般には良い方とはいえない、特にIr-Nb合金は粒界が弱く、 casting時に粒界割れを起こす場合があり、今後、Ni基超合金と同様に粒界強化元素の添加が必要と思われる。Irの価格はPtの約1/2であるため、高価な材料ではあるが、1500°Cでも融点の0.7以下であり、空冷なしで使用できる画期的な材料である。このため、空冷のための複雑な形状により、製作コストが全体のコストの9割以上を占めるNi基超合金と比べると、Ir合金の場合、中実材を成型するだけでよく、製作に要する費用はむしろ低減される可能性がある。しかし、Irの比重はNiの2倍強と大きく、比強度が問題となるタービンの動翼に使用するのは困難である可能性があり、むしろ静翼への使用に適している。もう一つ重要な問題は供給量である。Irは現在世界規模で年間3.6t程度の産出量であり、大型部品の製作は難しい。従って超高温域である一部のパーツに限って使うのが適当であり、さらに、リサイクルができるようなシステム作りやリサイクルの容易な合金組成を選ぶ必要がある。

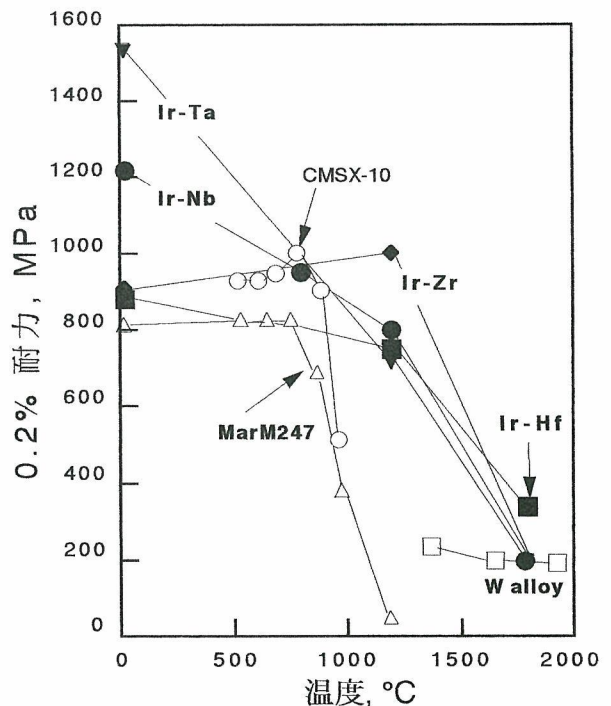


図 Ir合金、Ni基超合金およびW合金の0.2%耐力の温度依存性

非接触AFMによる水滴の直接観察にはじめて成功

— グラファイト面上の水滴挙動で新発見 —

材料の表面に付着した非常に小さな水滴は、腐食、光触媒反応などを引き起こすことは良く知られている。しかし、その詳細は明らかでなく、水滴の材料表面上の挙動を知ることは非常に重要である。表面における吸着水の存在はラマン分光装置やエリプソメトリーを用いてすでに知られているが、これらの装置の性格上平均的な情報でしかなく、吸着水の付着箇所、その形態や特性などの詳細な情報は全く知られていない。当研究所では、SPFM(Scanning Polarization Force Microscopy)と呼ばれるAFMの原理を利用する高精度な水滴の観察手法の開発を行い水クラスターの直接観察に成功した。この方法は、金属コート探針を試料面から数十ナノメートル離し、電圧を付加した時、鏡像効果により発生する引力を利用して像を得る手法である。

水の単分子膜やクラスターを観察するためには、清浄でかつ原子レベルの平坦な面が容易に得られる材料を用いる必要がある。この種の材料として、通常、グラファイトやマイカが用いられる。今回は、グラファイトを用

い、以下の試験を行い、その表面の水滴や水膜の挙動観察を行った。試験は23℃、湿度40%の大気中で行った。なお、大気中のほこりと水滴の区別をするため以下の4通りの手法を用いた。1. 剥離したままの面の観察、2. 剥離して除塵スプレーを行った面の観察、3. 剥離して純水をかけ代替フロン除塵スプレーを行った面の観察、4. 剥離して純水をかけ、ふって目でみえる水滴をとばした面の観察。剥離から観察までは空気中のほこりの付着量を軽減するためすべて5分以内で行った。

図1に剥離したままの面のAFM像を示す。表面にごみのようなものの付着は認められない。またモノステップから数原子層のステップが観察されている。除塵スプレーを行った時も同様であった。図2に剥離して純水をかけ10秒後に除塵スプレーを行った面のAFM像を示す。水滴の密度はスプレーを行うまでの時間に依存し、時間が長いほど多くの水滴が観察される。また水滴の密度が小さい場合、水滴はステップなど欠陥部に付着する傾向が見られる。また、各水滴はもっと小さなサイズのクラスター状の水滴の集合体として構成

されており、幅20nm、高さは1~2nm程度のもが多く見られる。走査速度を遅くして走査すると図3の写真の中央部に示すように水滴を起点に平均厚さ約0.28nm程度の水膜が形成されていることが分かる。これはほぼ水の単分子膜の厚さに等しい。水膜は一旦発生すると絶えず形状を変化させている。図4に剥離後純水をかけ、ふって目でみえる水滴をとばした後の面のAFM像を示す。表面はほぼ全面水膜で覆われており、水膜および水滴が観察される。水膜の平均厚さは約0.25~0.5nm程度である。水膜の形状は絶えず変化しており、水滴の密度が薄い部分に水膜が存在していない部分(矢印)と思われる場所が観察される。しかし、水滴の位置はほとんど変化が見られない。これらの水滴や水膜は、長時間(1日以上)経っても蒸発しない。これは、従来の理論では説明できない極めて面白い発見であり、今後の発展が期待される。

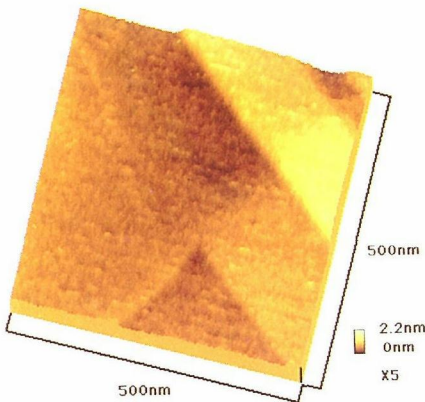


図1 剥離したままのグラファイト像

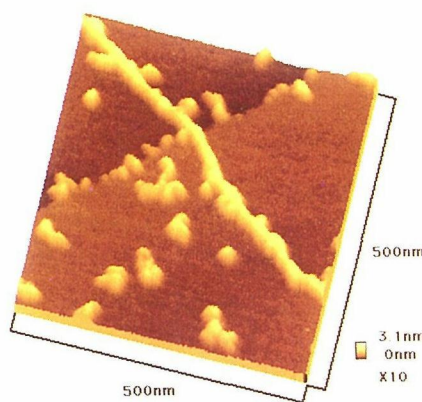


図2 剥離して純水をかけ除塵スプレーを行ったときのグラファイト表面

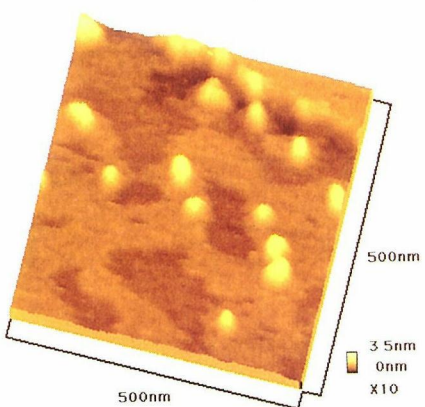


図3 ゆっくり走査した時の水膜の発生

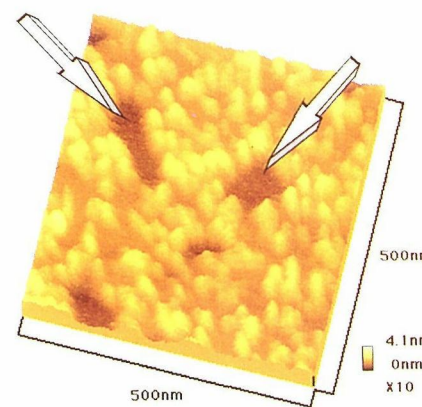


図4 剥離して純水をかけたままのグラファイト表面

ナノグラニューラー磁性体の機能性

— トンネル伝導による巨大磁気抵抗効果 —

ナノメートルサイズの超微粒子は、物質のバルクと原子の中間に位置し、その様々な性質についての研究が行われている。特に強磁性体は、磁性がバルクとどのように異なるかという基礎的な観点から重要であるばかりでなく、様々な磁性材料への応用の面からも注目されている。当研究所では、できるだけ小さな強磁性金属超微粒子を酸化の影響を除いて安定に存在させるとともに色々な測定ができるように、固体マトリックス中に埋め込んだ形のいわゆるナノグラニューラー磁性体を作成し、その磁性を研究するとともに新しい機能性や応用への可能性を探求している。最近、このような系の電気伝導と磁性の関係に着目し、研究を進めていた所磁場を加えることにより電気抵抗が大きく変化する巨大磁気抵抗効果を見いだしたので紹介する。

試料は、高真空中 (3×10^{-8} Torr以下) で強磁性金属である鉄と絶縁体であるフッ化マグネシウム (MgF_2) を別々の蒸発源から同時蒸着することにより作製した厚さ数100nmの薄膜である。この2つの物質は同時に蒸着してもお互いに化合物を作ることなく分離する。電子顕微鏡観察の結果、大きさが2~3 nmのよくそろった鉄超微粒子が均一に分散されていることがわかった。図1に、1例として40vol% Feの試料について測定した各温度での磁場に対する電気伝導率と磁化の2乗の変化を示す。磁気抵抗の変化率は1テスラにおいて20Kで約8%であった。また、磁気抵抗は鉄やニッケルなど通常の金属薄膜の磁

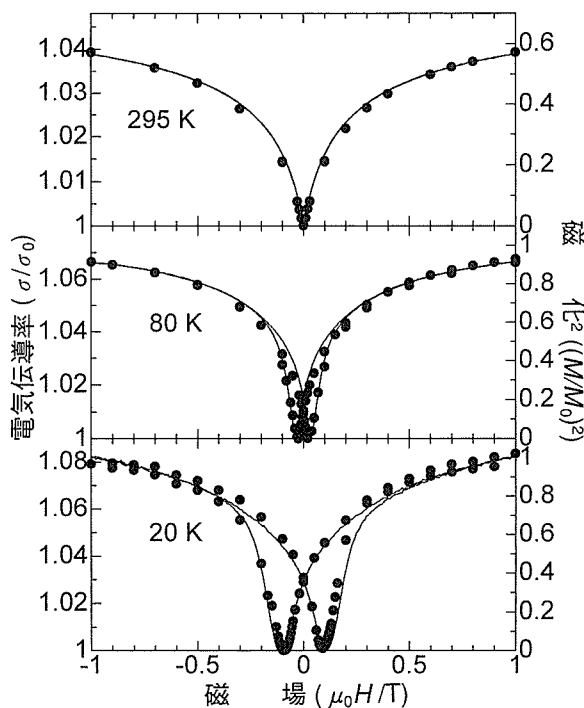


図1 各温度での電気伝導率(黒丸)及び磁化 M の自乗(実線)の磁場に対する変化率。

気抵抗効果とは異り、磁場の電流に対する方向にはほとんど依存しない等方的変化を示す。磁化測定の結果、室温付近では超常磁性であるが約200K以下ではヒステリシスが現れた。磁化曲線のヒステリシスは磁気抵抗のヒステリシスに対応している。この図に示すように各温度での電気伝導率の磁場依存性は、ほぼ M^2 (M は磁化) に比例する。

一般に、2つの金属で絶縁体をはさんだ接合を考えると、絶縁体のごく薄い場合(数nm以下)の接合には量子効果によるトンネル電流が流れることが知られている。2つの強磁性体金属からなるトンネル接合では、電流の大きさはお互いの磁化の方向の関わりに影響され、磁化の方向を揃えた方が電流は流れやすく電気抵抗は小さくなる。ここで取り扱っている絶縁体中に分散させた強磁性体微粒子の集合体も、トンネル接合が非常に多く集まったものと見なすことができる。図2に示すように隣接する粒子の磁化の方向をそろえることによりトンネル電流が流れやすくなるために磁気抵抗効果が生ずると考えられる。図1に示したような、電気伝導率の磁場変化がほぼ M^2 に比例する、という磁場依存性もこの様なトンネル電流によるメカニズムで理解できる。

磁気抵抗効果は磁気センサーや磁気ヘッド等の材料へと応用されている。現在ではパーマロイ(鉄-ニッケル合金)等の強磁性金属薄膜が使われており、最近ではこれをベースにした金属人工格子が実用化されつつある。このような金属系の材料に比べ、ここで取り上げた金属と絶縁体のナノグラニューラー材料は電気抵抗が大きいいため消費電力が少なく、また周波数のより高い領域で使える可能性がある。今後電気抵抗の変化率を高め、またより小さな磁場で動作する高性能磁気抵抗材料の開発が期待される。

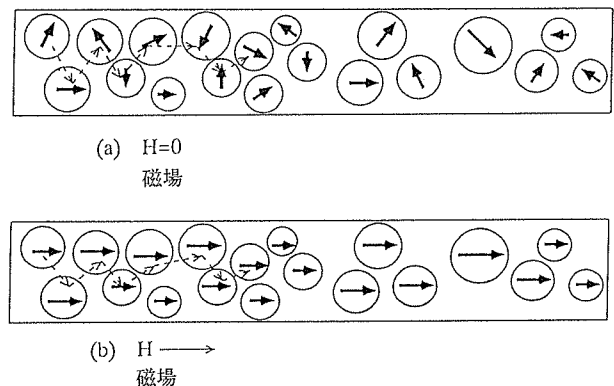


図2 トンネル電流による磁気抵抗効果を説明する模式図。磁場 H が0の時(a)は各微粒子の磁化の方向(矢印)はランダムであるが、磁場を加えて磁化の方向を揃えると粒子間に電流が流れやすくなり電気抵抗が減少する。

第2回極限場センター国際シンポジウム

平成7年度より当研究所は、極限場センターを中心に中核的研究拠点（COE）育成プロジェクトとして「極限場を利用した量子効果発現に関する研究」を推進しております。COE化の円滑かつ効率化をはかる活動の一環として、毎年トピックスを決めて国際シンポジウムが開催されることになっております。昨年の第一回の「ナノメートルスケール材料科学への展開」に引き続き、今回の国際シンポジウムでは、「ナノ構造のキャラクタリゼーション」をテーマにして2月19～21日の3日間、開催されました。会議では特に電子顕微鏡と各種表面分析技術に焦点をおいて、空間、エネルギー、時間などの分解能が現在どこまで進んで、材料のナノレベルでの構造、組成がどこまで明らかになっているかについてそれぞれの分野で最先端で活躍されている国内外の研究者の方々が一同に介して、発表、討論が行われました。参加国は8カ国以上で、招待講演28件、一般講演33件、3日間の延べ登録された参加者数は176名にもなりました。講演は招待者に限り、一般講演者にはポスター発表をお願いしました。朝9時から夕方6時まで毎日びっしりと詰まったプログラムスケジュールにもかかわらず、最後まで多くの方々に参加していただき、熱心な討議が続けられました。

はじめに岡田所長が開会の挨拶をされた後、ドイツのマックスプランク研究所長のルーレ博士の「先端電子顕微鏡技術によるナノ構造解析」、東大の二瓶教授の「集束イオンビームおよび光電子回折による微細表面解析」に関する研究の現状と将来展望の基調講演がありました。いずれも、現在考えられ得るナノ構造解析技術の最先端のお話で、これをかわきりに、高分解透過電子顕微鏡、表面電子顕微鏡、オージェ、光電子、二次イオン質量分析、アトムプローブ、X線分光、発光分析など、それぞれの分野での最新の技術の紹介がありました。聞く側にとってはまことに贅沢とも表すべき発表の数々でありま



APF-2 2nd International Symposium on Advanced Physical Fields

した。外国から一般参加者としてわざわざ来られた方から、解析技術の分野で、このような世界各国から多くの優れた研究者が一カ所に集まった会議はめずらしく、ハイクオリティなシンポジウムであるとの評を受けました。招待講演の合間に行われたポスター発表では、当研究所からも含め、多くの若い研究者が参加しました。世界的な研究者の方々へ自分自身の研究をアピールするとともに、討論を通じて研究の質を向上させる絶好の機会であったと思います。今回の企画では、従来、同じ学会では一緒に活動することの少ない透過電子顕微鏡と表面解析の専門家に同じ場所に集まって議論していただいたことで、研究者同士間でもお互い新しい知見が得られたようです。このようなシンポジウム開催はCOE研究のみならず、ナノ構造物質研究を進めている多くの研究者に大きな刺激を与えたものと思われま。最後に、会議の開催ならびに論文集発刊にご協力いただきました皆様に厚く御礼申し上げます。なお、来年の第3回シンポジウムでは「原子操作」を中心テーマに開催される予定です。

平成8年度研究発表会、平成7年度終了課題ポスター発表を同時開催

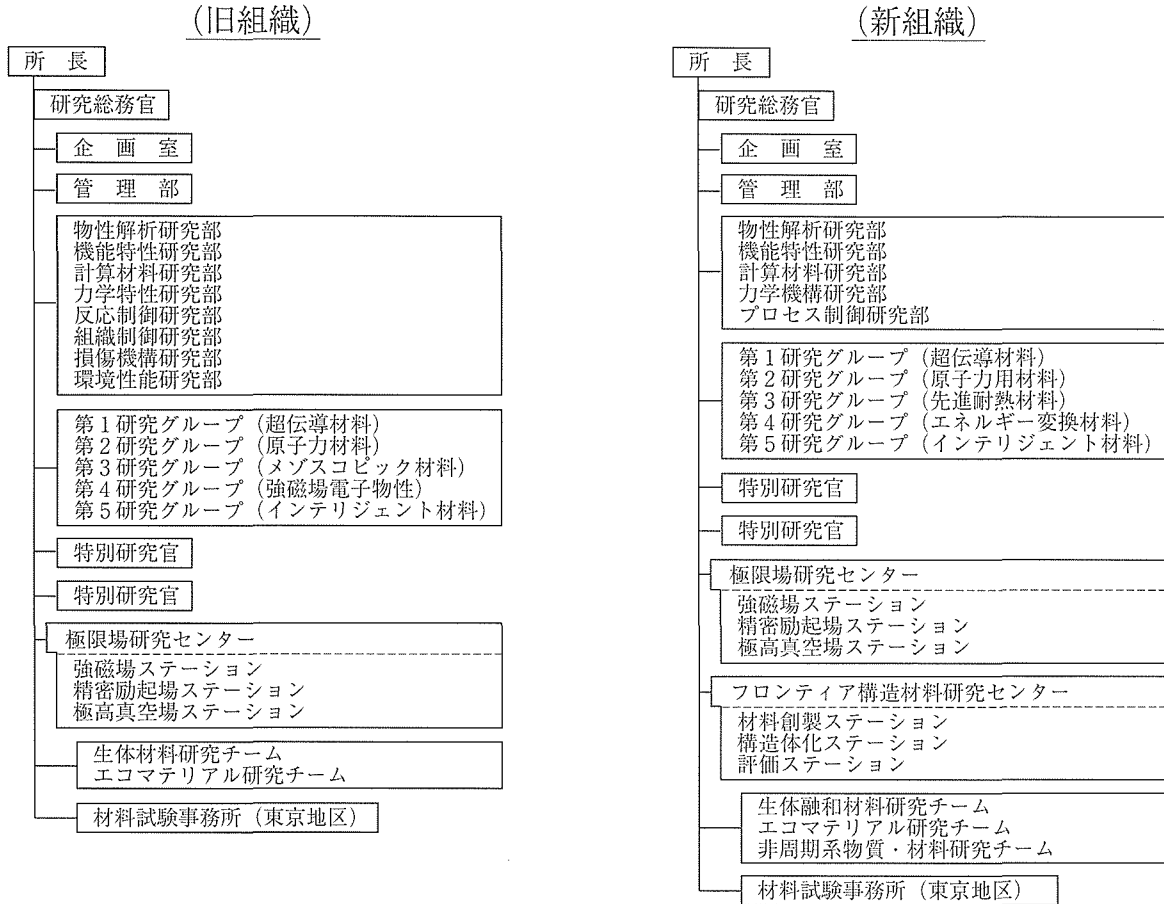
当研究所の研究活動の一端を所外の方に紹介する定例の研究発表会（写真左）を、去る3月6日（木）に、本所第1会議室において開催した。

本年度は「照射欠陥を含む材料のキャラクタリゼーションと新材料創製」を主題として5件の発表を行い、また講堂において平成7年度終了課題ポスター発表（写真右）を同時開催し、ともに盛会のうちに終了した。



◆組織◆

当研究所は、4月1日より組織の一部を次のとおり改編いたしました。
 (主な組織変更として、力学機構研究部、プロセス制御研究部及び新世紀構造材料(超鉄鋼材料)研究プロジェクト推進のため、フロンティア構造材料研究センターをそれぞれ旧研究部の振替により新設しました。)



金属材料技術研究所一般公開のお知らせ

当研究所は、科学技術週間行事の一環として、下記の日程で行事を実施いたします。多数ご来場下さい。

《研究所一般公開》

- つくば地区(茨城県つくば市千現1-2-1)

日 時:平成9年4月17日(木) 10:00~16:00

展示・公開内容

- ・当研究所で行っている研究を、実際の研究現場で施設・装置とともにパネル等を用いて説明します。
- ・桜地区の大型実験施設(強磁場実験施設,精密励起場実験施設,極高真空場実験施設)まで、当研究所のマイクロバスで送迎し、施設・設備の説明をします。

- 東京地区 材料試験事務所(東京都目黒区中目黒2-2-54)

日 時:平成9年4月18日(金) 10:00~16:00

展示・公開内容

- ・材料の信頼性向上のために必要な金属材料のクリープ・疲労試験のデータを蓄積するための試験機,データ解析装置などを公開します。
- ・当研究所が発行しているデータシートの役割と,材料信頼性研究の重要性を説明します。

《青少年向け行事》

- つくば地区

日 時:平成9年4月19日(土) 10:00~16:00

内 容:金属を身近に体験しよう

- ・昨年大好評だった日本古来の伝統的製鉄法(たたら製鉄)の実演をさらに,グレードアップさせて公開。
- ・鋳物や形状記憶合金,単結晶を作る,レモン電池の作成,鉄を溶かし色々なものを作るなど,金属に関する様々な体験型の実験を行います。

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
 TEL (0298)59-2045(企画室直通),
 FAX (0298)59-2049

通巻 第461号
 編集兼発行人 武藤 英一
 問 合 せ 先 企画室普及係
 印 刷 所 前田印刷株式会社
 茨城県つくば市東新井14-3